



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265774
(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.CI. C09K 11/61
C09K 11/08
G21K 4/00

(21)Application number : 09-366466 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 24.12.1997 (72)Inventor : MAEZAWA AKIHIRO
NAKANO YASUSHI
MASUTOMI HARUHIKO
WAKAMATSU HIDEAKI

(30)Priority
Priority number : 08356038 Priority date : 25.12.1996 Priority country : JP
09 24211 23.01.1997 JP

(54) RARE EARTH-ACTIVATING ALKALINE EARTH METAL FLUOROHALIDE SYSTEM
ACCELERATED PHOSPHORESCENT SUBSTANCE AND RADIOACTIVE RAY IMAGE
TRANSFORMING PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the subject phosphorescent substance having excellent sensitivity, erasability and image characteristic expressed by an instantaneous emission and afterglow value by making a content of rare earth elements contained in the surface region smaller than the central region.

SOLUTION: This accelerated phosphorescent substance is composed of rare earth-activating alkaline earth metal fluorohalide system and an amount of A (at least one kind of rare earth element selected from the group of Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) contained in the surface region of the substance is made smaller than a content of A in a composition of a central region of the substance. Preferably, the composition of the central region is expressed by $BaFX:xA$ [X is Cl, Br or T; (x) is $0 < (x) \leq 0.5$].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-265774

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 9 K 11/61
11/08
G 2 1 K 4/00

識別記号
C P F

F I
C 0 9 K 11/61
11/08
G 2 1 K 4/00

C P F
J
B

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-366466
(22)出願日 平成9年(1997)12月24日
(31)優先権主張番号 特願平8-356038
(32)優先日 平8(1996)12月25日
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平9-24211
(32)優先日 平9(1997)1月23日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(72)発明者 前澤 明弘
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内
(72)発明者 中野 寧
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内
(72)発明者 益富 春彦
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内
(74)代理人 弁理士 坂口 信昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体及び放射線像変換パネル

(57)【要約】

【課題】感度、消去性及び瞬時発光残光値 (S/N値) で表わされる画像特性が共に優れた希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体及び放射線像変換パネルを提供する。

【解決手段】希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系からなる輝尽性蛍光体であって、前記輝尽性蛍光体の表面領域の組成に含有されるAの含有量が、前記輝尽性蛍光体の中心領域の組成に含有されるAの含有量より少ないと (但し、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。) を含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体である。

(2)

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系からなる輝尽性蛍光体であって、前記輝尽性蛍光体の表面領域の組成に含有されるAの含有量が、前記輝尽性蛍光体の中心領域の組成に含有されるAの含有量より少ないと（但し、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。）を含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項2】請求項1に示される輝尽性蛍光体であって、前記輝尽性蛍光体の中心の組成が下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

一般式（1） $BaFx : xA$

（XはCl、Br、Iからなる少なくとも一種のハロゲンであり、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲の数値である。）

【請求項3】請求項2に示される蛍光体であって、前記XはCl、Brから選択される少なくとも1種のハロゲンと、Iとを含むことを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項4】請求項2に示される蛍光体であって、前記AはEuであることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項5】請求項2に示される蛍光体であって、下記M¹、M²、M³の少なくとも1つを不純物として含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

M¹ : Ca、Mg、Srから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であって、前記輝尽性蛍光体に対して $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

M² : SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、InF₃、Ga₂O₃から選ばれる少なくとも一種であって、前記輝尽性蛍光体に対して $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

M³ : Na、K、Rbから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であって、前記輝尽性蛍光体に対して $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

【請求項6】請求項5に示される輝尽性蛍光体であって、蛍光体中心領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率と、蛍光体表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が異なることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項7】請求項6に示される輝尽性蛍光体であつ

て、表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が中心のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率よりも大であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項8】希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体であって、前記輝尽性蛍光体の表面の組成にAが含有され、輝尽性蛍光体の中心領域にAが含有され（但し、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。）、かつ上記M¹、M²、M³の少なくとも1つを不純物Mとして含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項9】請求項8に示される輝尽性蛍光体であって、蛍光体中心領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率と、蛍光体表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が異なることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項10】請求項9に示される輝尽性蛍光体であって、表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が中心のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率よりも大であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項11】請求項8、9又は10に示される輝尽性蛍光体であって、輝尽性蛍光体の中心の組成が前記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項12】請求項11に示される輝尽性蛍光体であって、前記XはCl、Brから選択される少なくとも1種のハロゲンと、Iとを含むことを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項13】請求項11に示される輝尽性蛍光体であって、前記AはEuであることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【請求項14】輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、請求項1～13のいずれかに記載の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を含むことを特徴とする放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体、及びその輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルに関するものである。

(3)

3

【0002】

【従来の技術】従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭55-12145号公報に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用することができる。

【0003】上記の放射線像記録再生方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

【0004】輝尽性蛍光体は、放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用上では、波長が400～900nmの範囲にある励起光によって300～500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体が一般的に利用される。

【0005】放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその表面に設けられた蛍光体層（輝尽性蛍光体層）からなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤となる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものが知られている。

【0006】また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙の高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被

(3)

4

写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【0007】なお、輝尽性蛍光体層の表面（支持体に面していない側の表面）には通常、ポリマーフィルムあるいは無機物の蒸着膜などからなる保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【0008】従来より放射線像変換パネルに用いられてきた輝尽性蛍光体の例としては、特開昭55-12145号公報に記載されている（Ba_{1-X}，M_{2+X}）Fx：yA（ただし、M₂₊はMg、Ca、Sr、ZnおよびCdのうちの少なくとも一つ、XはCl、Br、およびIのうち少なくとも一つ、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、およびErのうちの少なくとも一つ、そしてxは、0≤x≤0.6、yは、0≤y≤0.2である）の組成式で表わされる希土類元素付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体がある。

【0009】前記の従来例においては、輝尽性蛍光体の表面の組成と輝尽性蛍光体の中心の組成における希土類金属、特にEuの、含有量については、全く注意が払われていなかった。

【0010】しかしながら、輝尽性蛍光体の表面の組成と輝尽性蛍光体の中心の組成における希土類金属の含有量が同一の場合、輝尽性蛍光体の表面の格子欠陥レベルが大きく、特にハロゲン化物蛍光体を用いた場合に、輝尽性蛍光体の表面でのX線照射時の瞬時発光が大きくなり、瞬時発光残光値が大きくなることを、本発明者等は見出した。

【0011】なお、瞬時発光残光値は、X線照射後に放射線像変換パネルにおける該輝尽性蛍光体から蓄積された放射線画像を読み取る場合に、ノズル成分として読取信号に上乗せされ、S/N値が低下してしまう。

【0012】さらに、瞬時発光残光値が大きい場合は該パネルでの高感度撮影ができなくなったり、X線源の発生するX線量ムラに敏感となり瞬時発光残光ムラが大きくなると言った問題が発生する。

【0013】

【発明が解決しようする課題】本発明は上記問題点を解決することを目的とすると共に、特に感度、消去性及び瞬時発光残光値（S/N値）で表わされる画像特性が共に優れた希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体及び放射線像変換パネルを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題は、

(4)

5

1. 希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系からなる輝尽性蛍光体であつて、前記輝尽性蛍光体の表面領域の組成に含有されるAの含有量が、前記輝尽性蛍光体の中心領域の組成に含有されるAの含有量より少ないこと（但し、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。）を含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0015】2. 前記1に示される輝尽性蛍光体であつて、前記輝尽性蛍光体の中心の組成が下記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0016】一般式（1） BaFX : xA

（XはCl、Br、Iからなる少なくとも一種のハロゲンであり、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、xは $0 < x \leq 0.5$ の範囲の数値である。）

3. 前記2に示される蛍光体であつて、前記XはCl、Brから選択される少なくとも1種のハロゲンと、Iとを含むことを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0017】4. 前記2に示される蛍光体であつて、前記AはEuであることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0018】5. 前記2に示される蛍光体であつて、下記M¹、M²、M³の少なくとも1つを不純物として含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0019】M¹ : Ca、Mg、Srから選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であつて、前記輝尽性蛍光体に対して $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

【0020】M² : SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、InF₃、Ga₂O₃から選ばれる少なくとも一種であつて、前記輝尽性蛍光体に対して $5.0 \times 10^{-6} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

【0021】M³ : Na、K、Rbから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であつて、前記輝尽性蛍光体に対して $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.1 \text{wt\%}$ 含有される。

【0022】6. 前記5に示される輝尽性蛍光体であつて、蛍光体中心領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率と、蛍光体表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が異なることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0023】7. 前記6に示される輝尽性蛍光体であつて、表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に

(4)

6

する含有率が中心のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率よりも大であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0024】8. 希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体であつて、前記輝尽性蛍光体の表面の組成にAが含有され、輝尽性蛍光体の中心領域にAが含有され（但し、AはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。）、かつ上記M¹、M²、M³の少なくとも1つを不純物として含有することを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0025】9. 前記8に示される輝尽性蛍光体であつて、蛍光体中心領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率と、蛍光体表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が異なることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0026】10. 前記9に示される輝尽性蛍光体であつて、表面領域のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率が中心のM¹、M²及びM³の合計の蛍光体に対する含有率よりも大であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0027】11. 前記8、9又は10に示される輝尽性蛍光体であつて、輝尽性蛍光体の中心の組成が前記一般式（1）で表される化合物であることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0028】12. 前記11に示される輝尽性蛍光体であつて、前記XはCl、Brから選択される少なくとも1種のハロゲンと、Iとを含むことを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0029】13. 前記11に示される輝尽性蛍光体であつて、前記AはEuであることを特徴とする希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体。

【0030】14. 輝尽性蛍光体を含む蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、請求項1～13のいずれかに記載の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体を含むことを特徴とする放射線像変換パネル。

【0031】の各々によって解決される。

【0032】（本発明における蛍光体表面と中心の定義について）表面と中心の位置を設定するにあたり蛍光体の中心を規定する。蛍光体の中心は蛍光体粒子の最長径（1）と1に直角な方向の径（w）において1とwの直交する点を蛍光体中心とする。蛍光体中心領域とは蛍光

(5)

7

体の中心から半径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の部分を言う。蛍光体表面領域は蛍光体の蛍光体中心領域を除いた部分である。

【0033】(不純物の定義について)

1、不純物とは

蛍光体母体結晶及び賦活剤イオンとして必須の元素、化合物以外のものである。

【0034】例えば BaFX : Eu 蛍光体では原料を高純度としても含まれる微量の元素 (Sr 、 Ca 、 Mg) 等の蛍光体母体結晶の構成元素の同族元素及び原料精製上分離が難しい元素及び化合物と輝尽性蛍光体の発光効率を向上させる目的以外で添加される元素及び化合物を本発明上の不純物とする。

【0035】2、不純物の存在による影響

蛍光体中の不純物の存在状態は発光を行う賦活剤イオンに影響を与える。

【0036】具体的には賦活剤イオンのポテンシャルエネルギーに影響を与える。通常、外部からのエネルギーで賦活剤イオンが基底状態から励起状態に入り熱、振動エネルギーを損失して励起状態の安定な発光準位に達しその後基底状態に戻る際に発光する。これに対し、不純物が存在すると安定な発光準位が減少し発光効率が減少し、不純物による発光イオナー最近接イオン間距離 (平衡該間距離) を多くとり基底状態と発光準位のポテンシャルエネルギーの幅が広がり発光スペクトルも広がりブロードとなる。

【0037】3、不純物の存在状態

本発明の蛍光体 BaFX : xA を構成する元素 (Ba 、 F 、 F 以外のハロゲン希土類元素 (Eu 、 Gd 、 Ce) は充分に精製を加え高純度化したものを利用し、不純物については添加により新たに加えることで影響を調べた。

【0038】工業上は充分な精製ができないため本発明のように溶解した場合は不純物を添加したものと同様に母液中に不純物が存在する。

BaFI : xA

蛍光体表面組成が

BaFX : xA

$M^1 : \text{Ca, Mg, Sr}$ から選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属

$5.0 \times 10^{-6} \leq M^1 (\text{wt \%}) \leq 0.1$

好ましくは $5.0 \times 10^{-6} \leq M^1 (\text{wt \%}) \leq 1.0 \times 10^{-2}$

更に好ましくは $5.0 \times 10^{-6} \leq M^1 (\text{wt \%}) \leq 5.0 \times 10^{-4}$

$M^2 : \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{InF}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一種

$5.0 \times 10^{-7} \leq M^2 (\text{wt \%}) \leq 0.1$

好ましくは $5.0 \times 10^{-7} \leq M^2 (\text{wt \%}) \leq 1.0 \times 10^{-3}$

8

* 【0039】本発明で記載されていない元素については ICP の解析では検出限界以下のものである。

【0040】本発明の不純物は母体結晶中に存在するが母体結晶のように繰り返し構造を取らずむしろ母体結晶の繰り返し構造を阻害するものである。繰り返し構造の阻害には母体結晶中ランダムに入る場合が多い。

【0041】この他、元素によっては賦活剤イオンの代わりに母体結晶中に入り母体結晶中の賦活剤イオンを母体結晶中に入れないまたは賦活剤イオンと母体結晶の最近接イオン間距離をランダムに取らせ発光を阻害する場合もある。

【0042】4、ICP

ICP による分析は、参考書籍は「ICP 蛍光分析法」共立出版株式会社「原口等」に記載されているように行なう。(蛍光体中心領域/表面領域で組成の異なる蛍光体の作製について) 蛍光体の中心領域/表面領域で組成の異なる蛍光体は液相で作製する際に母液濃度をできるだけ高濃度に設定し、液中に蛍光体前駆体が生成後に熟成を十分行なう必要がある。母液濃度は高ければ高いほどよく、熟成は長ければ長いほどよい。熟成が少なく、低濃度で作製された蛍光体は液相で作製されても蛍光体の表面と中心での組成が同じになりやすく、十分な輝尽発光が得られず瞬時発光が大きいものとなる。得られた蛍光体粒子は中心から表面までの組成がなだらかに変化してもよい。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳述する。本発明の希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の製造は、粒子形状の制御が難しい固相法ではなく、粒径の制御が容易である液相法により行なうことが好ましい。特に、下記の二つの液相合成法により輝尽性蛍光体を得ることが好ましい。尚、下記には、代表として希土類付活土類金属弗化ヨウ化物系輝尽性蛍光体の製造について説明する。

【0044】即ち、蛍光体中心組成が

(1A)

(2A)

$M^3 : \text{Na, K, Rb}$ から選ばれる少なくとも一種

40 1. $0 \times 10^{-5} \leq M^3 (\text{wt \%}) \leq 0.1$
好ましくは 1. $0 \times 10^{-5} \leq M^3 (\text{wt \%}) \leq 1.0 \times 10^{-2}$

A (A は $\text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ の群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である。) からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素である希土類付活土類金属弗化ヨウ化物系輝尽性蛍光体の製造について説明する。

【0045】 M^1, M^2, M^3 は、輝尽性蛍光体に対して、上記 wt \% 含有されている。すなわち、 M^1, M^2, M^3 の

(6)

9

M^2 、 M^3 が含有されている輝尽性蛍光体に対する M^1 、 M^2 、 M^3 の含有率が上記のとおりとなつてゐる。

【0046】製造法1： BaI_2 とAのハロゲン化物を含み、 a が0でない場合には更に M^1 のハロゲン化物を、そして y が0でない場合にはさらに M^2 のアルコキシド化合物を含み、 z が0でない場合には M^3 のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後 BaI_2 濃度が2N以上好ましくは2.7N以上の水溶液を調整する工程、上記水溶液を50°C以上好ましくは80°C以上の温度に維持しながら、これに濃度5N以上、好ましくは8N以上の無機弗化物（弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物）の水溶液を添加して希土類付活アルカリ土類金属弗化物系輝尽性蛍光体前駆体結晶の沈澱物を得る工程、前記前駆体結晶沈澱物を水溶液から分離する工程、そして、分離した前駆体結晶沈澱物を焼結を避けながら焼成する工程を含む製造方法である。

【0047】製造法2

母液がハロゲン化アンモニウムとAのハロゲン化物を含み a が0でない場合には M^1 のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には M^2 のアルコキシド化合物を、 z が0でない場合には更に M^3 のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後ハロゲン化アンモニウム濃度が3N以上、好ましくは4N以上の水溶液を調整する工程、上記水溶液を50°C以上、好ましくは80°C以上の温度に維持しながら、これに濃度5N以上、好ましくは8N以上の無機弗化物（弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物）の水溶液と BaI_2 の水溶液とを前者の弗素と後者の Ba との比率を一定に維持しながら連続的もしくは間欠的に添加して希土類付活アルカリ土類金属弗化物系輝尽性蛍光体前駆体結晶の沈澱物を得る工程、上記の前駆体結晶沈澱物を水溶液から分離する工程、そして、分離した前駆体結晶沈澱物を焼結を避けながら焼成する工程を含む製造方法である。

【0048】尚、Aのハロゲン化物の添加時期は問わず、添加開始時に予め反応母液等にあってもよく、また無機弗化物（弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物）水溶液の添加時、及び無機弗化物（弗化アンモニウムもしくはアルカリ金属の弗化物）の水溶液と BaI_2 の水溶液の添加時に同時または後で添加しても良い。

【0049】以下に輝尽性蛍光体の製造方法の詳細について説明する。

（前駆体結晶沈澱物の作製、輝尽性蛍光体の作製）最初に、水系媒体を用いて弗素化合物以外の原料化合物を溶解させる。すなわち、 BaI_2 とAのハロゲン化物、そして必要により更に M^1 のハロゲン化物、そして M^2 のアルコキシド化合物更に M^3 ハロゲン化物を水系媒体中に入れ十分に混合し、溶解させて、それらが溶解した水溶液を調整する。ただし、 BaI_2 濃度が2N以上とな

(6)

10

るよう、 BaI_2 濃度と水系溶媒との量比を調整しておく。このとき、所望により、少量の酸、アンモニア、アルコール、水溶性高分子ポリマー、水不溶性金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この水溶液（反応母液）は一定温度に維持される。

【0050】次に、この一定温度に維持され、攪拌されている水溶液に、無機弗化物（弗化アンモニウム、アルカリ金属の弗化物など）の水溶液をポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この注入は、攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行なうのが好ましい。この無機弗化物水溶液の反応母液への注入によって、前記の一般式（1A）に該当する希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体前駆体結晶が沈澱する。

【0051】次に、上記の蛍光体前駆体結晶を、濾過、遠心分離などによって溶液から分離し、メタノールなどによって充分に洗浄し、乾燥する。この乾燥蛍光体前駆体結晶に、アルミナ微粉末、シリカ微粉末などの焼結防止剤を添加、混合し、結晶表面に焼結防止剤微粉末を均一に付着させる。なお、焼成条件を選ぶことによって焼結防止剤の添加を省略することができる。

【0052】次に、蛍光体前駆体の結晶を、石英ポート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉の炉心に入れて焼結を避けながら焼成を行なう。焼成温度は400°C～1300°Cの範囲が適當であって、500°C～1000°Cの範囲が好ましい。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量、焼成温度および炉からの取出し温度などによって異なるが、一般には0.5～12時間が適當である。

【0053】焼成雰囲気としては、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気、あるいは少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性雰囲気、あるいは微量酸素導入雰囲気が利用される。

【0054】上記の焼成によって目的の希土類付活アルカリ土類金属弗化物（ハロゲン化）物系輝尽性蛍光体が得られる。

【0055】本発明の一般式（2）で表される希土類付活アルカリ土類金属弗化物（ハロゲン化）物系輝尽性蛍光体は、前記のように、ハロゲン化アンモニウム（ NH_4Br または NH_4Cl または NH_4I ）と L_n のハロゲン化物とを含み、そして上記一般式（2）の a が0でない場合には M^1 のハロゲン化物を、そして y が0でない場合には M^2 のアルコキシド化合物を、更に M^3 のハロゲン化物を含み、それらが溶解した後のハロゲン化アンモニウム濃度が3N以上の水溶液を調製する工程この水溶液を一定温度に維持しながら、これに無機弗化物の水溶液と BaI_2 の水溶液とを前者の弗素と後者の Ba との比率を一定に維持しながら連続的もしくは間欠的に添加して希土類付活アルカリ土類金属弗化物系蛍光体前駆体結晶の沈澱物を得る工程

(7)

11

この前駆体結晶沈澱物を水溶液から分離する工程そして分離した前駆体結晶沈澱物を焼結を避けながら焼成する工程からなる製造法（製造方法2）を利用しても製造することができる。

【0056】次に、この製造方法を詳しく説明する。まず、水系媒体中を用いてBaI₂と弗素化合物とを除く原料化合物、そしてハロゲン化アンモニウム（NH₄BrまたはNH₄ClまたはNH₄I）を溶解させる。

【0057】すなわち、ハロゲン化アンモニウムとAのハロゲン化物、そして必要により更にM¹のハロゲン化物、必要によりM²のアルコキシド化合物、更にM³のハロゲン化物を水系媒体中に入れ、充分に混合し、溶解させてそれらが溶解した水溶液を調整する。ただし、ハロゲン化アンモニウムの濃度が3N以上の範囲に入るようハロゲン化アンモニウムと水との量比を調整しておく。このとき、所望により、少量の酸、アンモニウム、アルコール、水溶性高分子ポリマー、水不溶性の金属酸化物微粒子粉体などを添加してもよい。この水溶液（反応母液）は一定温度に維持される。

【0058】次に、この一定温度に維持され、攪拌されている水溶液に、無機弗化物（弗化アンモニウム、アルカリ金属の弗化物など）の水溶液とBaI₂の水溶液とを同時に、無機弗化物の弗素と後者のBaI₂との比率を一定に維持するように調整しながら連続的もしくは間欠的に、ポンプ付きのパイプなどを用いて注入する。この注入は攪拌が特に激しく実施されている領域部分に行なうのが好ましい。このように、蛍光体結晶生成中にBaイオンが過剰にならないように配慮して反応を進行させることによって、蛍光体内部が前記一般式（1）に該当し、蛍光体外部（表面）が前記一般式（2）に該当する希土類付活アルカリ土類金属弗化ヨウ化（ハロゲン化）物系蛍光体前駆体結晶が沈澱する。

【0059】次に、蛍光体前駆体結晶を、製造法1の場合と同様に、溶媒から分離し、乾燥し、次いで焼成を行なうことによって、目的の希土類付活アルカリ土類金属弗化ヨウ化物系輝尽性蛍光体が得られる。

【0060】本発明における希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝尽性蛍光体の平均粒径は0.8～15μmが好ましく、より好ましくは1～8μmである。平均粒径とは、粒子（結晶）の電子顕微鏡写真より無作為に粒子200個を選び、球換算の体積粒子径で平均を求めたものである。

【0061】尚、本発明に係る粒子（結晶）は単分散性のものが好ましく、平均粒径の分布（%）が20%以下のものが好ましく、特に15%以下のものが良い。

【0062】（パネル作成、蛍光体層、塗布工程、支持体、保護層）本発明の放射線像変換パネルにおいて用いられる支持体としては各種高分子材料、ガラス、金属等が用いられる。特に情報記録材料としての取り扱い上、可撓性のあるシートあるいはウェブに加工できるものが

(7)

12

好適であり、この点からいえばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シートあるいは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

【0063】また、これら支持体の層厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には3μm～1000μmであり、取り扱い上の点から、さらに好ましくは80μm～500μmである。

【0064】これらの支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

【0065】さらに、これら支持体は、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で輝尽性蛍光体層が設けられる面に下引層を設けてもよい。

【0066】本発明において輝尽性蛍光体層に用いられる結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどのような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。

【0067】このような結合剤の中で特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ニトロセルロースと線状ポリエステルとの混合物、ニトロセルロースとポリアルキル（メタ）アクリレートとの混合物およびポリウレタンとポリビニルブチラールとの混合物である。なお、これらの結合剤は架橋剤によって架橋されたものであってもよい。輝尽性蛍光体層は、例えば、次のような方法により下塗層上に形成することができる。

【0068】まず、輝尽性蛍光体、黄変防止のための亜磷酸エステル等の化合物および結合剤を適当な溶剤に添加し、これらを充分に混合して結合剤溶液中に蛍光体粒子および該化合物の粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

【0069】本発明に用いられる結合剤としては、例えばゼラチンの如き蛋白質、デキストランの如きポリサッカライドまたはアラビアゴム、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール等のような通常層構成に用いられ

(8)

13

る造膜性の結着剤が使用される。一般に結着剤は輝尽性蛍光体1重量部に対して0.01乃至1重量部の範囲で使用される。しかしながら得られる放射線画像変換パネルの感度と鮮銳性の点では結着剤は少ない方が好ましく、塗布の容易さとの兼合いから0.03乃至0.2重量部の範囲がより好ましい。

【0070】塗布液における結合剤と輝尽性蛍光体との混合比（ただし、結合剤全部がエポキシ基含有化合物である場合には該化合物と蛍光体との比率に等しい）は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、エポキシ基含有化合物の添加量などによって異なるが、一般には結合塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エノタール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；トルエン；そして、それらの混合物を挙げることができる。

【0071】輝尽性蛍光体層用塗布液の調製に用いられる溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル、トリオール、キシロールなどの芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物などが挙げられる。

【0072】なお、塗布液には、該塗布液における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の輝尽性蛍光体層における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクリレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチル等のフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

(8)

14

【0073】なお、輝尽性蛍光体層用塗布液中に、輝尽性蛍光体層蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などの分散剤を混合してもよい。また必要に応じて結合剤に対する可塑剤を添加してもよい。前記可塑剤の例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのフタル酸エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル等が挙げられる。

【0074】上記のようにして調製された塗布液を、次に下塗層の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、例えば、ドクターブレード、ロールコーナー、ナイフコーナーなどを用いることにより行なうことができる。

【0075】次いで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、下塗層上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。輝尽性蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、通常は20μm乃至1mmとする。ただし、この層厚は50乃至500μmとするのが好ましい。

【0076】輝尽性蛍光体層用塗布液の調製は、ボールミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、K a d y ミル、および超音波分散機などの分散装置を用いて行なわれる。調製された塗布液をドクターブレード、ロールコーナー、ナイフコーナーなどの塗布液を用いて支持体上に塗布し、乾燥することにより輝尽性蛍光体層が形成される。前記塗布液を保護層上に塗布し、乾燥した後に輝尽性蛍光体層と支持体とを接着してもよい。

【0077】本発明の放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層の膜厚は目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結合剤と輝尽性蛍光体との混合比等によって異なるが、10μm～1000μmの範囲から選ばれるのが好ましく、10μm～500μmの範囲から選ばれるのがより好ましい。

【0078】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を例証する。

【0079】実施例1

ユーロピウム付活フリドヨウ化バリウムの輝尽性蛍光体前駆体を合成するために、BaI₂水溶液(3.5N)2500mlとEuI₃水溶液(0.04N)125mlを反応器に入れた。更に反応母液中にSr濃度が100ppm、Naが2000ppmになるようにSrI₂、NaIを添加した。

【0080】この反応器中の反応母液を攪拌しながら83°Cで保温した。弗化アンモニウム水溶液(8N)250mlを反応母液中にローラーポンプを用いて注入し、沈殿物を生成させた。注入終了後も保温と攪拌を12時

(9)

15

間続けて沈澱物の熟成を行なった。次に沈澱物をろ別後、メタノールにより洗浄した後、真空乾燥させてユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウムの結晶を得た。

【0081】焼成時の焼結により粒子形状の変化、粒子間融着による粒子サイズ分布の変化を防止するためにアルミナの超微粒子粉体を1重量%添加し、ミキサーで充分攪拌して結晶表面にアルミナの超微粒子粉体を均一に付着させた。これを石英ボートに充填して、チューブ炉を用いて水素ガス雰囲気中、850°Cで2時間焼成してユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体粒子を得た。次に上記蛍光体粒子を分級することにより平均粒径7μmの粒子を得た。

【0082】蛍光体形成材料として上記で得たユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体342g、ポリエスチル樹脂（東洋紡バイロン200）18gをメチルエチルケトンとトルエン（1:1）混合溶媒に添加し、プロペラミキサーによって分散し、粘度25~30PSの塗布液を調製した。

【0083】この塗布液をドクターブレードを用いて下塗付きポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布したのち100°Cで15分間乾燥させて、蛍光体層を形成した。

【0084】次に、保護膜形成材料としてフッ素系樹脂：フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体（旭硝子社製ルミフロンLF100）70g、架橋剤：イソシアネート（日本ポリウレタンc-3041）25gをトルエン-イソプロピルアルコール（1:1）混合溶媒に添加し、塗布液を作った。

【0085】この塗布液を上記のようにして予め形成しておいた蛍光体層上にドクターブレードを用いて塗布し、次に120°Cで30分間熱処理して熱硬化させるとともに乾燥し、厚さ10μmの保護膜を設けた。以上的方法により、輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを得た。

【0086】実施例2

反応母液中にジメトキシジメチルシランを添加して輝尽性蛍光体前駆体結晶を得た以外は実施例1と同様にして放射線像変換パネルを作製した。

【0087】実施例3

ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウムの輝尽性蛍光体前駆体を合成するために、BaBr₂水溶液（2.35N）2125mLとEuBr₃水溶液（0.04N）125mLを反応器に入れた。更に反応母液中にCa濃度が80ppm、Na濃度が1000ppm、K濃度が200ppmになるようにそれぞれCaBr₂、NaBr、KBrを添加した。

【0088】この反応器中の反応母液を攪拌しながら83°Cで保温した。実施例1における反応母液を上記反応母液に変更した以外は実施例1と同様にして輝尽性蛍光体前駆体を作製し、実施例1と同様に放射線像変換パネ

(10)

16

ルを作製した。

【0089】比較例1

ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体を合成するために、BaI₂·2H₂O粉末（427.2g）とBaF₂粉末（175.4g）及びEuI₃粉末1.6gを乳鉢にて十分混合し、チューブ式電気炉を用いて水素ガス雰囲気中にて、1000°C4時間で加熱溶融し、ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体を得た。

【0090】得られた蛍光体を粉碎分級し、平均粒径7μmの蛍光体を得た。上記蛍光体を用いて実施例1と同様にして放射線像変換パネルを得た。

【0091】比較例2

ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体を合成するために、BaBr₂·2H₂O粉末（333.2g）とBaF₂粉末（175.4g）及びEuI₃粉末1.6gを乳鉢にて十分混合し、チューブ式電気炉を用いて水素ガス雰囲気中にて、1100°C4時間で加熱溶融し、ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体を得た。

【0092】得られた蛍光体を粉碎分級し、平均粒径7μmの蛍光体を得、これを用いて実施例3と同様にして放射線像変換パネルを作製した。

【0093】比較例3

ユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウム蛍光体を合成するために、BaBr₂水溶液（1.14N）2625mLとEuBr₃水溶液（0.04N）125mLを反応器に入れた。この反応器中の反応母液を攪拌しながら83°Cで保温した。フロ化アンモニウム水溶液（8N）250mLを反応母液中にローラーポンプを用いて注入し、沈澱物を生成させた。注入終了後も保温と攪拌を2時間続けて沈澱物の熟成を行なった。次に沈澱物をろ別後、メタノールにより洗浄した後、真空乾燥させてユーロピウム付活フロ化ヨウ化バリウムの結晶を得た。

【0094】得られた結晶を用いて実施例3同様にして放射線像変換パネルを作製した。

【0095】上記実施例の蛍光体組成は次の通りであつた。

【0096】実施例1

内部 BaFI : xEu

外部 (Ba_{1-a}, Sr_a) FI : zNa · xEu

x = 0.002, a = 0.0001, z = 0.001

【0097】実施例2

内部 BaFI : xEu

外部 (Ba_{1-a}, Sr_a) FI · ySiO₂ : zNa · xEu

x = 0.002, a = 0.0001, z = 0.001, y = 0.01

【0098】実施例3

内部 BaFBr : xEu

外部 (Ba_{1-a}, Ca_a) FBr : yNa · y⁻K · xEu

(10)

17

x = 0. 002, a = 0. 0002, y = 0. 000

1、

y' = 0. 0001

【0099】実施例の蛍光体組成の検出方法は、次の通りである。蛍光体試料を王水表面から分解し、蛍光体粒子が半径 0. 2 μ m 以下になった時点での濾過し分離する。濾液は蛍光体表面組成として ICP で分析する。未溶解の蛍光体粒子はアルコールで洗浄後取り出し、王水にて溶解し ICP にて分析し、蛍光体内部組成値とする。

【0100】ICP とは、誘導結合プラズマ発光分光分析法であり、茲で蛍光体分析に用いられた ICP は ICP-MS で ICP と質量分析装置を組み合わせたもので、測定に用いた装置はセイコー電子工業社製 ICP-MS である。測定は測定する元素ごとに基準試薬（既知量の目的元素濃度溶液）から検量線を作成し蛍光体の分解溶液から測定元素ごとに行う。尚、ICP の測定原理などについては共立出版社製 ICP 発光分析法、不破敬一郎等著を参照できる。

【0101】（放射線像変換パネルの評価結果）実施例 1～3、比較例 1～3 で得られた放射線像変換パネルを用いて評価を行った。

評価項目

- ・感度 (S) / 瞬時発光残光 (N)、
- ・60°C, 90%RH で 1 月後のプレート感度特性
- ・60°C, 90%RH で 1 月後のプレート消去特性

【0102】（放射線像変換パネルの評価方法）

・強度評価

放射線像変換パネルに管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、パネルに 200 mW の半導体レーザー (780 nm) で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器（浜松ホトニクス社製光電子倍増管 R1305）で受光してその強度 S を測定した。

	N/S 値	感度変化率	消去特性
実施例 1	0. 00001 以下	100%	0. 0001
実施例 2	0. 00001 以下	100%	0. 00006
実施例 3	0. 00001 以下	100%	0. 00001 以下
比較例 1	0. 01	65%	0. 2
比較例 2	0. 007	70%	0. 15
比較例 3	0. 006	68%	0. 14

【0107】実施例 4

上記の粒子のプロフィールの確認のために、粒子の外側と内側のハロゲン組成、同じく Eu の分析を行えば良いが、粒子の極く表面近くのみ第二部分を設けており分析精度の点で問題がある。本発明の有効性を明らかにするため以下の実験を行った。

【0108】装置は、B タイプを使用した。BaI₂ (3. 5 mol/l, 2500 ml)、EuI₃ (0. 2 mol/l, 125 ml) を反応容器に加

18

* 5) で受光してその強度を測定した。

【0103】放射線像変換パネル作製後直ちに測定した値 S を 100% とすると共に、測定後の 60°C, 90%RH に設定された室内に 1 月放置して同様に感度測定を行った値を S' として、S' / S × 100 の値を感度変化率とした。感度に変化がなければ 100% となり、感度変化が大きい程低下する。感度測定の際得られた信号値 S は、Log アンプを介して得られた場合にはリニア値に換算して評価する。

【0104】・消去評価

放射線像変換パネルに管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、パネルに 200 mW の半導体レーザー (780 nm) で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器（浜松ホトニクス社製光電子倍増管 R1305）で受光してその強度 S を測定した。

【0105】強度を測定した後 700 W 3 本のハロゲンランプを用いて放射線像変換パネルに均一に 10 秒間照射した後、残存する X 線像を今度は X 線を照射しないで上記同様に半導体レーザーを走査して輝尽発光強度 S' を測定した。消去残存量は S' / S を用いた。

・感度 S / 瞬時発光残光 N の評価

放射線像変換パネルに管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、パネルに 200 mW の半導体レーザー (780 nm) で走査して励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光器（浜松ホトニクス社製光電子倍増管 R1305）で受光してその強度を測定した値を S とし、同様に X 線を照射した後レーザーを走査しないで受光器により読み取った強度を N として N / S を表示した。結果を表 1 に示す。

【0106】

【表 1】

え、-85°C とし、NH₄F 8. 0 mol/l, 175 ml、同時に EuI₃ 0. 2 mol/l, 125 ml を 4 分で添加した後、NH₄Br : NH₄F = 1 : 1 のもの 4. 0 mol/l 水溶液、150 ml を 18 分で添加した。

【0109】分析方法は、BaF₂ の水に溶ける性質を利用し、取り出した粒子を 40°C の水に懸濁させろ過し、電子顕微鏡で観察し、平均粒径を算出し、第一部分の粒径になる条件を試行錯誤的に調べた。ハロゲンは螢

(11)

19

光X線を用いて調べ、EuについてICP-MASS *【0110】
を用いて調べた。結果を以下に示す。

20

*【表2】

粒径	第一部分			第二部分		
	Br	I	Eu	Br	I	Eu
5.15 μ m	0.01	1.00	0.0198mol	1.00	0.00	0.0000012mol

【0111】尚、ハロゲンの比率は、第一部分はIを1、第二部分はBrを1とした時の相対値で示した。

【0112】実施例5

Srの代わりにCa、沃化ユーロピウムの代わりに沃化ガドリニウムを用いた以外は実施例2と同様。

【0113】実施例6

Srの代わりにMg、沃化ユーロピウムの代わりに沃化セリウムを用いた以外は実施例2と同様。

※【0114】実施例7

温度／加熱時間のステップを短くして製作した以外は実施例1と同様。

【0115】実施例8

実施例7より更に温度加熱時間のステップを短くして製作した以外は実施例7と同様。

【0116】

※【表3】

	N/S値	強度変化率	消去特性
実施例4	0.00001以下	100%	0.0001
実施例5	0.00005	100%	0.00001以下
実施例6	0.0001	100%	0.00001以下
実施例7	0.00005	100%	0.00001以下
実施例8	0.0001	100%	0.00001以下

【0117】

【表4】

(12)

21

22

	蛍光体表面領域				蛍光体中心領域			
	A	M ¹	M ²	M ³	A	M ¹	M ²	M ³
実施例1	0.9 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻⁵	—	8.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例2	0.8 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻³	8.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例3	0.9 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻⁵	—	1.7 × 10 ⁻⁵	1.3 × 10 ⁻³	—	—	—
比較例1	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
比較例2	1.3 × 10 ⁻³	—	—	—	1.3 × 10 ⁻³	—	—	—
比較例3	1.3 × 10 ⁻³	—	—	—	1.3 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例4	7.7 × 10 ⁻⁷	—	—	—	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例5	0.8 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻³	8.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例6	0.8 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻³	8.0 × 10 ⁻⁵	1.0 × 10 ⁻³	—	—	—
実施例7	1.0 × 10 ⁻⁴	3.0 × 10 ⁻⁴	—	1.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻⁵	—	1.0 × 10 ⁻³
実施例8	1.0 × 10 ⁻⁵	2.0 × 10 ⁻²	—	2.0 × 10 ⁻²	1.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻⁴	—	3.0 × 10 ⁻²

【0118】但し、A、M¹、M²及びM³の単位は

「蛍光体に対してのwt%」である。又、「—」はICPで検出限界以下を示す。

【0119】上記実施例からも明らかのように、本発明は、感度S、瞬時発光残光値(N)の評価(S/N値)、強度変化率、消去特性で表される画像特性が全て優れている。

【0120】

【発明の効果】本発明によれば、感度、消去性及び瞬時発光残光値(S/N値)で表わされる画像特性が共に優れた希土類付活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系輝光性蛍光体及び放射線像変換パネルを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 若松 秀明

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内